

## 4A08

### フェノール-希ガスクラスターのイオン化誘起異性化反応ダイナミクス ～Rydberg 状態の赤外分光～

(東工大・資源研)○田中 慎也, 宮崎 充彦, 石内 俊一, 酒井 誠, 藤井 正明

【序】フェノール(PhOH)-希ガスクラスターは、芳香環による van der Waals 力と OH 基による水素結合力が拮抗する興味深い系であり、その中性基底状態およびカチオン状態について、構造、ダイナミクスの両面から研究が行われてきた。中性基底状態の PhOH-希ガス(1:1)クラスターの構造は回転構造の解析により明らかにされており、van der Waals 力によって希ガス原子が芳香環と結合した  $\pi$  型構造と決定されている [1]。  $\pi$  型構造では OH 基と希ガスの相互作用のないことを反映して、その OH 伸縮振動はモノマーと全く同じ位置に現れる。カチオン状態の最安定構造の OH 伸縮振動領域の赤外スペクトルには、モノマーカチオンの OH 伸縮振動から red shift したブロードなバンドが観測され、OH 基の先に希ガスが水素結合した H 型構造が最安定であると決定されている。一方、中性クラスターを光イオン化して生成したクラスターカチオンの赤外スペクトルには  $\pi$  型、H 型両構造に対応するバンドが観測される。光イオン化では分子構造を保ったままイオン化されるため、PhOH-希ガスクラスターは光イオン化によって  $\pi \rightarrow$  H のイオン化誘起異性化反応を起こす事が赤外スペクトルから強く示唆される。ところが、高 Rydberg 準位を利用したイオン状態の分光法であるパルス電場イオン化-ゼロ運動エネルギー光電子(PFI-ZEKE)分光法を用いたイオン状態の分子間振動のプログレッションの解析では、三つの分子間振動全てが調和的であるとされた [2]。これは  $\text{PhOH}^+$ -希ガスの分子間ポテンシャルが束縛的であり、低い余剰エネルギーの領域においては異性化は生じない事を意味する。つまり PFI-ZEKE スペクトルの結果からは、赤外分光法とは反応性に関して全く異なる結論が導かれてしまう。この矛盾が生じる原因として、通常イオンコアと相互作用しないとされている Rydberg 電子がイオンコアへ影響を及ぼし異性化を阻害している、あるいは PFI-ZEKE スペクトルの解釈が間違っているといった可能性が考えられる。そこで本研究では、自動イオン化検出赤外(ADIR)分光法 [3] を用いて高 Rydberg 状態の PhOH-希ガスクラスターの OH 伸縮振動を観測し、より直接的にその構造を決定することで、イオン状態における反応性についての PFI-ZEKE 分光法と赤外分光法との結果の矛盾の解消を試みた。

【実験】図 1 に ADIR 分光法の励起スキームを示す。超音速ジェットを用いて PhOH-希ガス(1:1)クラスターを生成し、 $S_1$  origin 経由で断熱イオン化ポテンシャル直下の Rydberg 状態に励起した後、約 10 ns 置いて赤外光を照射し波長掃引する。赤外吸収が起こ

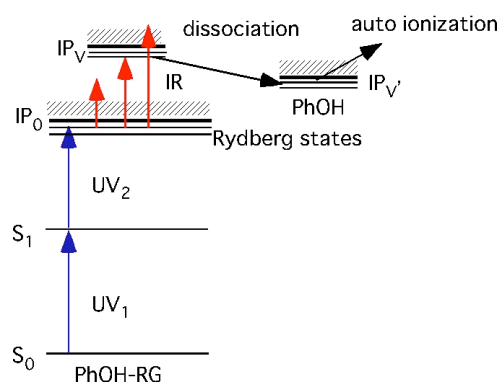


図 1 PhOH-希ガスクラスターに対する ADIR 分光法の励起スキーム

ると希ガス原子の解離が起こり、内部エネルギーを持った Rydberg 状態の PhOH が生成する。これが振動自動イオン化することでモノマーイオンが生成される。生じたイオンを約 300 ns 後にパルス電場により飛行時間型質量分析器に導入し、質量選別、検出する。イオン信号は赤外吸収が生じた際にのみ発生するので、高 Rydberg 状態の PhOH-希ガスクラスターの赤外スペクトルをイオン量の増加として観測できる。また比較としてカチオン状態の分光法である赤外光解離(IRPD) スペクトルの測定も行った。IRPD 分光法は二波長の紫外光でイオン化したクラスターに赤外光を照射し波長掃引する。吸収にともなってクラスターの解離が起こるためクラスターカチオンの赤外吸収をイオン量の減少として観測する事ができる。

【結果と考察】図 2 a)、c)、e)に PhOH<sup>+</sup>、PhOH<sup>+</sup>-Ar 及び PhOH<sup>+</sup>-Kr クラスターの ADIR スペクトルを b)、d)に PhOH<sup>+</sup>-Ar、PhOH<sup>+</sup>-Kr の IRPD スペクトルをそれぞれ示す。モノマーの ADIR スペクトルには、Fujii らと同じ 3535 cm<sup>-1</sup>に OH 伸縮振動が観測された [3]。

PhOH<sup>+</sup>-Ar の IRPD スペクトルには 3535 cm<sup>-1</sup>のπ型構造に由来するモノマーと一致した自由な OH 伸縮振動のバンドに加え、異性化により生じる H 型構造に由来するブロードな OH 伸縮振動が 3487 cm<sup>-1</sup>付近に観測された。一方、Rydberg 状態の赤外スペクトルに対応する PhOH<sup>+</sup>-Ar の ADIR スペクトルにも、3535 cm<sup>-1</sup>のシャープな吸収と 3487 cm<sup>-1</sup>付近にブロードなバンドが観測された。これらは、それぞれ IRPD スペクトルのπ型と H 型由来の OH 伸縮振動と一致しており、π型構造と H 型構造、両方の存在が確認できる。PhOH<sup>+</sup>-Kr でも同様に、IRPD スペクトル、ADIR スペクトル双方にπ型、H型由来の両 OH 伸縮振動バンドが観測できた。これらの結果は、PhOH-希ガスクラスターが高 Rydberg 状態においても異性化を生じることを明確に示している。以上の結果より、PFI-ZEKE

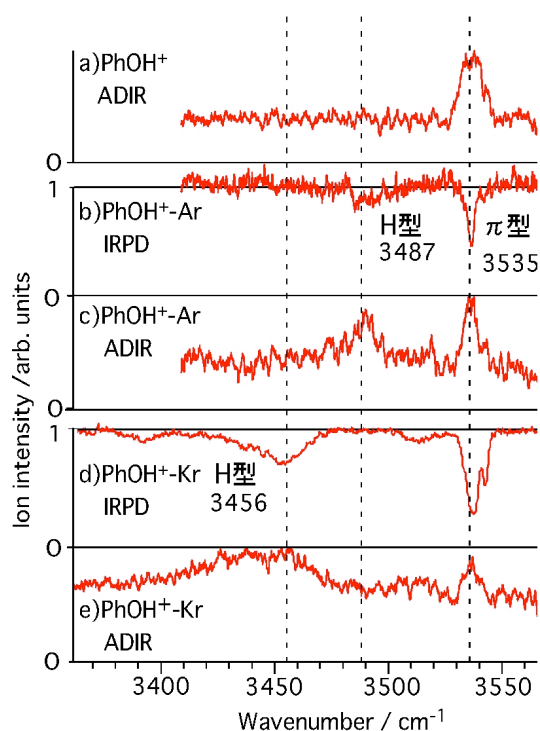


図 2 a) PhOH<sup>+</sup>の ADIR スペクトルおよび PhOH<sup>+</sup>-Ar の b) IRPD、c) ADIR スペクトル、PhOH<sup>+</sup>-Kr の d) IRPD、e) ADIR スペクトル

スペクトルと赤外スペクトルでの反応性の違いの原因は、Rydberg 電子とイオンコアとの相互作用ではなく、PFI-ZEKE スペクトルの帰属に問題がある可能性が高い事がわかった。講演では、これらの結果と併せて PFI-ZEKE スペクトルの帰属についても議論したい。

#### 【参考文献】

- [1] M. S. Ford, et al., *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **112**, 231 (2000)
- [2] C. E. H. Dessent and K. Müller-Dethlefs, *Chem. Rev.* **100**, 3999 (2000)
- [3] A. Fujii, A. Iwasaki, T. Ebata, and N. Mikami, *J. Phys. Chem. A*, **34**, 5963 (1997)